

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-166498

(P2002-166498A)

(43) 公開日 平成14年6月11日 (2002. 6. 11)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
B 3 2 B 25/16		B 3 2 B 25/16	4 F 0 7 1
B 2 9 C 41/18		B 2 9 C 41/18	4 F 1 0 0
B 3 2 B 5/18		B 3 2 B 5/18	4 F 2 0 5
27/32		27/32	Z 4 J 0 0 2
C 0 8 J 5/00	C E S	C 0 8 J 5/00	C E S

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-362497(P2000-362497)

(22) 出願日 平成12年11月29日 (2000. 11. 29)

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 杉本 博之

千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内

(74) 代理人 100093285

弁理士 久保山 隆 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複合成形体

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 ポリオレフィン系樹脂及び特定の水添ジエン系共重合体を必須の成分として含有する熱可塑性エラストマー組成物からなる、柔軟性に優れ、折り曲げた時に折り曲げられた部分が白化しにくく、80℃程度からポリオレフィン系樹脂の融点未満の温度で加熱した時に光沢を発しない粉末成形体及び樹脂ビーズ発泡体からなる、リサイクル性及び軽量性にも優れた複合成形体を得る。

【解決手段】 下記 (a) 及び (b) が積層されてなる複合成形体。(a) : 下記 (I) 100重量部及び (I) 10~1000重量部を含有する熱可塑性エラストマー組成物からなる粉末成形体。(I) : ポリオレフィン系樹脂 (II) : 特定の条件を充足する水添ジエン系共重合体 (b) : 樹脂ビーズ発泡体。

(2)

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記(a)及び(b)が積層されてなる複合成形体。

(a)：下記(I)100重量部及び(II)10～100重量部を含有する熱可塑性エラストマー組成物からなる粉末成形体

(I)：ポリオレフィン系樹脂

(II)：下記①～⑦のすべての条件を充足する水添ジエン系共重合体

①：水添ジエン系共重合体が下記(A)及び(B)の構造単位を含有すること

(A)：ビニル芳香族化合物重合体ブロック

(B)：下記(B1)、(B2)及び(B3)から選ばれる少なくとも一種のブロック

(B1)：ビニル芳香族化合物と共役ジエンのランダム共重合体ブロックが水添されてなるブロック

(B2)：ビニル芳香族化合物と共役ジエンとからな \*

$$V \leq 0.375 \times S + 1.25 \times T + 4.0 \quad (1)$$

⑥：水添ジエン系共重合体中における共役ジエン単位の二重結合の80%以上が水添されていること

⑦：水添ジエン系共重合体の数平均分子量が5万～60万であること

(b)：樹脂ビーズ発泡体

【請求項2】 (II)が、一般式[(A)－(B1)]<sub>n</sub>－(A)、[(A)－(B2)]<sub>n</sub>－(A)、[(A)－(B3)]<sub>n</sub>－(A)、[(A)－(B1)]<sub>n</sub>、[(A)－(B2)]<sub>n</sub>又は[(A)－(B3)]<sub>n</sub>(但し、nは1以上の整数で繰り返し単位の(A)、(B1)、(B2)及び(B3)は同じであっても異なってもよい)で表わされる水添ジエン系共重合体である請求項1記載の複合成形体。

【請求項3】 (II)において、共役ジエンがブタジエンであり、ビニル芳香族化合物がスチレンである請求項1記載の複合成形体。

【請求項4】 熱可塑性エラストマー組成物が、(I)100重量部あたり、下記(III)250重量部以下を含有する請求項1記載の複合成形体。

(III)：エチレン-α-オレフィン系共重合体

【請求項5】 粉末成形体が粉末スラッシュ成形体である請求項1記載の複合成形体。

【請求項6】 請求項1記載の(a)及び(b)並びに下記(c)が、(a)－(c)－(b)の位置関係で積層されてなる複合成形体。

(c)：中間層

【請求項7】 中間層がソリッド層である請求項6記載の複合成形体。

【請求項8】 中間層が発泡層である請求項6記載の複合成形体。

【請求項9】 (a)及び(c)が、粉末成形法により一体に成形されてなる請求項6記載の複合成形体。

2

\*り、ビニル芳香族化合物が漸増するテーパ状ブロックが水添されてなるブロック

(B3)：共役ジエン重合体ブロックが水添されてなるブロック

②：水添ジエン系共重合体中に含まれる全ビニル芳香族化合物単位含有量(T)が10～18重量%であること

③：水添ジエン系共重合体中の全ビニル芳香族化合物単位含有量に対する上記①の(A)のビニル芳香族化合物単位含有量の割合(S：百分率)が3%以上であること

④：水添ジエン系共重合体中の水添された全共役ジエン単位数に対する炭素数2以上の側鎖を有する水添された共役ジエン単位数の割合(V：百分率)が60%を超えること

⑤：水添ジエン系共重合体中の上記②の(T)、上記③の(S)及び上記④の(V)との関係が下記式(1)を満足すること

【請求項10】 請求項1記載の(a)及び(b)並びに下記(d)が、(a)－(b)－(d)の位置関係で積層されてなる複合積層体。

(d)：熱可塑性樹脂からなる芯材層

【請求項11】 請求項1記載の(a)及び(b)、請求項6記載の(c)並びに請求項10記載の(d)が、(a)－(c)－(b)－(d)の位置関係で積層されてなる複合成形体。

【請求項12】 (a)及び(c)が、粉末成形法により一体に成形されてなる請求項11記載の複合成形体。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、複合成形体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、表面に皮シボ、ステッチなどの複雑な凹凸模様を有するシート状の成形体は、自動車内装部品などの表皮材として用いられている。粉末成形法によって、鋭いコーナー部や入り組んだメーターバイザー部を有するインストルメントパネルのような複雑な形状を有し、かつしば転写性にも優れた成形体を製造することができる。かかる粉末成形体として、従来の塩化ビニル系樹脂からなる粉末成形体の代替物であるオレフィン系熱可塑性エラストマーが粉碎されてなるパウダーを粉末成形して得られる粉末成形体が提案されている(たとえば、特開平5-1183号公報及び特開平5-5050号公報などを参照。)

【0003】しかしながら、このような方法で得られた粉末成形体は、塩化ビニル系樹脂からなる粉末成形体と比較して硬く、また折り曲げた際に白化しやすい性質を有するため、該粉末成形体を製造したのち金型から脱型する際や該粉末成形体を目的とする形状に予め賦形する

(3)

3

際などに、折り曲げられた部分が白化して外観不良が生じる傾向があるため、発泡層及び／又は芯材層が積層されてなる複合成形体の表皮材として実用的ではなかった。

【0004】また、特開平7-82433号公報には、ポリオレフィン系樹脂とスチレン含量20重量%以下の水素添加スチレン・ブタジエンゴムからなる粉末樹脂組成物について記載されている。しかしながら、この粉末樹脂組成物を粉末成形して得られる粉末成形体は、折り曲げた時に折り曲げられた部分は白化しないものの、80℃程度からポリオレフィン系樹脂の融点未満の温度で加熱した時に光沢を発するため、自動車内装部品の表皮材として用いた場合に外観不良を生じるという問題点があり、発泡層及び／又は芯材層が積層されてなる複合成形体の表皮材として実用的ではなかった（夏場に自動車を屋外に保管すると、インストルメントパネルのような自動車内装部品の表面の温度は80～120℃程度に昇温することが知られている。）。

【0005】また、リサイクル性及び意匠性の観点から、表皮層、発泡層及び／又は芯材層が積層されてなる、複雑な形状を有するポリオレフィン系の複合成形体が、特にインストルメントパネル、ドア部品、コンソールボックス等の自動車内装部分野で強く求められている。さらに、地球環境問題等から、燃料消費を抑制するために、このような自動車内装部品の軽量化も求められている。

【0006】特開平9-29872号公報には、ポリ塩化ビニル系材料からなる粉末成形体及びポリプロピレン系樹脂ビーズ発泡体からなる複合成形体が記載されているが、同系の材料に統一されておらずリサイクル性の観点から問題があった。

【0007】また、特開平10-244885号公報、特開平11-953号公報、特開平11-20028号公報、特開平11-333960号公報等には、ポリオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物からなる粉末成形体を有する、発泡層及び／又は芯材層が積層されてなる複合成形体が提案されているが、先述の要件をすべて満足する複合成形体は知られていなかった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】かかる状況の下、本発明が解決しようとする課題は、ポリオレフィン系樹脂及\*

$$V \leq 0.375 \times S + 1.25 \times T + 40 \quad (1)$$

⑥：水添ジエン系共重合体中における共役ジエン単位の二重結合の80%以上が水添されていること

⑦：水添ジエン系共重合体の数平均分子量が5万～40万であること

(b)：樹脂ビーズ発泡体

また、本発明のうち第二の発明は、前記第一の発明の

(a)及び(b)並びに

(c)：中間層が、(a) - (c) - (b)の位置関係

4

\*び特定の水添ジエン系共重合体を必須の成分として含有する熱可塑性エラストマー組成物からなる、柔軟性に優れ、折り曲げた時に折り曲げられた部分が白化しにくく、80℃程度からポリオレフィン系樹脂の融点未満の温度で加熱した時に光沢を発しない粉末成形体及び樹脂ビーズ発泡体からなるリサイクル性及び軽量性にも優れた複合成形体を提供する点に存するものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明のうち第一の発明は、(a)：下記(I)100重量部及び

(II)10～1000重量部を含有する熱可塑性エラストマー組成物からなる粉末成形体及び(b)：樹脂ビーズ発泡体が積層されてなる複合成形体に係るものである。

(I)：ポリオレフィン系樹脂  
(II)：下記①～⑦のすべての条件を充足する水添ジエン系共重合体

①：水添ジエン系共重合体が下記(A)及び(B)の構造単位を含有すること

(A)：ビニル芳香族化合物重合体ブロック

(B)：下記(B1)、(B2)及び(B3)から選ばれる少なくとも一種のブロック

(B1)：ビニル芳香族化合物と共役ジエンのランダム共重合体ブロックが水添されてなるブロック

(B2)：ビニル芳香族化合物と共役ジエンとからなり、ビニル芳香族化合物が漸増するテーパ状ブロックが水添されてなるブロック

(B3)：共役ジエン重合体ブロックが水添されてなるブロック

②：水添ジエン系共重合体中に含まれる全ビニル芳香族化合物単位含有量(T)が10～18重量%であること

③：水添ジエン系共重合体中の全ビニル芳香族化合物単位含有量に対する上記①の(A)のビニル芳香族化合物単位含有量の割合(S：百分率)が3%以上であること

④：水添ジエン系共重合体中の水添された全共役ジエン単位数に対する炭素数2以上の側鎖を有する水添された共役ジエン単位数の割合(V：百分率)が60%を超えること

⑤：水添ジエン系共重合体中の上記②の(T)、上記③の(S)及び上記④の(V)との関係が下記式(1)を満足すること

で積層されてなる複合成形体に係るものである。また、本発明のうち第三の発明は、前記第一の発明の(a)及び(b)並びに

(d)：熱可塑性樹脂からなる芯材層が、(a) -

(b) - (d)の位置関係で積層されてなる複合成形体に係るものである。また、本発明のうち第四の発明は、前記第一の発明の(a)及び(b)、前記第二の発明の(c)並びに前記第三の発明の(d)が、(a) -

50

(4)

5

(c) - (b) - (d) の位置関係で積層されてなるに係るものである。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の複合成形体を構成する粉末成形体に用いられる熱可塑性エラストマー組成物に含まれる (I) はポリオレフィン系樹脂であり、高い結晶性を有するオレフィンの単独重合体又は共重合体から選ばれる少なくとも1種類である。該オレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどの炭素原子数が2~8のオレフィンがあげられる。該 (I) の例には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ (1-ブテン)、プロピレンとエチレンとの共重合体、プロピレンとそれ以外の $\alpha$ -オレフィン (たとえば1-ブテンなど) との共重合体があげられる。(I) がプロピレン-エチレン共重合体樹脂又はプロピレン-1-ブテン共重合体樹脂である場合には、熱可塑性エラストマー組成物が、耐熱性・柔軟性に優れた成形体を与える点で好ましい。(I) の結晶化度は50%以上であることが必要であり、60%以上であることが好ましい。ここで結晶化度とは、X線構造解析法により求められる。

【0011】また、2段階以上で、エチレン及び炭素原子数が3~8の $\alpha$ -オレフィンから選ばれる2種類以上のモノマーが共重合されてなる共重合体を用いることもできる。たとえば、第一段階でプロピレンを単独重合させ、第二段階でプロピレンと、エチレン、又はプロピレン以外の $\alpha$ -オレフィンとを共重合させて得られる共重合体を用いることができる。なお、粉末成形法により得られる成形体の強度の観点から、(I) のJIS K-7210に準拠して230℃、荷重2.16kgfで測定したメルトフローレート(MFR)は、通常は20~500g/10分、好ましくは50~300g/10分、特に好ましくは100~300g/10分の範囲内である。なお、該 (I) として、有機過酸化物等を用いて分解して得られて高流動化品を使用することもできる。

【0012】本発明の複合成形体を構成する粉末成形体に用いられる熱可塑性エラストマー組成物に含まれる

(II) は、前記①~⑦のすべての条件を充足する水添ジエン系共重合体である。(II) の製造に用いられる共役ジエンの例としては、たとえば1, 3-ブタジエン、イソプレン (2-メチル-1, 3-ブタジエン)、1, 3-ペンタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、2-メチル-1, 3-ペンタジエンなどの炭素原子数4~8の共役ジエンがあげられる。中でも、1, 3-ブタジエンが耐寒衝撃性に優れた粉末成形体を有する本発明の複合成形体が得られる点で好ましい。

【0013】ビニル芳香族化合物は、そのビニル基の1位又は2位がメチル基などのアルキル基などで置換されていてよい。ビニル芳香族化合物の例としては、スチ

6

レン、p-メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、t-ブチルスチレン、ジビニルベンゼン、ビニルピリジンなどの炭素原子数8~12のビニル芳香族化合物があげられる。中でも、スチレンが工業的観点から好ましく用いられる。

【0014】(II) は、下記 (A) 及び (B) の構造単位を含有する水添ジエン系共重合体である。

(A) : ビニル芳香族化合物重合体ブロック

(B) : 下記 (B1)、(B2) 及び (B3) から選ばれる少なくとも一種のブロック

(B1) : ビニル芳香族化合物と共役ジエンのランダム共重合体ブロックが水添されてなるブロック

(B2) : ビニル芳香族化合物と共役ジエンとからなり、ビニル芳香族化合物が漸増するテーパー状ブロックが水添されてなるブロック

(B3) : 共役ジエン重合体ブロックが水添されてなるブロック

【0015】(II) は通常、一般式  $[(A) - (B)]_n$ 、 $[(A) - (B)]_n - (A)$ 、 $[(B) - (A)]_n - (B)$  (但し、nは1以上の整数で、(A) 及び (B) が複数の場合、複数の (A) 及び (B) はそれぞれ同じであっても異なってもよい。) で表わされる構成を有し、例えば  $[(A) - (B1)]_n - (A)$ 、 $[(A) - (B2)]_n - (A)$ 、又は  $[(A) - (B3)]_n - (A)$  (但し、nは1以上の整数でくり返し単位の (A)、(B1)、(B2) 及び (B3) は同じであっても異なってもよい。) で表わされる水添ジエン系共重合体が挙げられる

【0016】中でも、 $(A) - (B1) - (A)$ 、 $(A) - (B2) - (A)$  又は  $(A) - (B3) - (A)$  で表わされる水添ジエン系共重合体が、工業的に製造しやすい点で好ましく、スチレン-ブタジエン・スチレン-スチレン共重合体の水添物、スチレン-ブタジエン-スチレン共重合体の水添物、スチレン-イソプレン・スチレン-スチレン共重合体の水添物、スチレン-イソプレン-スチレン共重合体の水添物が工業的に容易に製造できる点で好ましい。特にスチレン-ブタジエン-スチレン共重合体の水添物が、強度及び耐寒衝撃性に優れた粉末成形体を有する本発明の複合成形体が得られ、かつ得られる粉末成形体の強度が後述する水添ジエン系共重合体の水添された全共役ジエン単位の数に対する炭素数2以上の側鎖を有する水添された共役ジエン単位の数の割合 (V: 百分率) に製造上の微妙な「ふれ」があったとしても、ほとんど影響を受けない点においても好ましい。なお、「-」はブロック間の境界を、「・」は1ブロック内で二種以上の化合物が併用されていることを示す。

【0017】(II) における全ビニル芳香族化合物単位含有量は、10~18重量%の範囲にあること (条件②) が必要であり、12~17重量%の範囲内にあるこ

(5)

7

とが好ましい。全ビニル芳香族化合物単位含有量が18重量%を超えると、該熱可塑性エラストマー組成物を成形してなる最外層の粉末成形体が硬くなる傾向がある。また、全ビニル芳香族化合物単位含有量が10重量%未満であると、本発明の複合成形体を構成する粉末成形体が粘着性を持つという問題が生じる。なお、全ビニル芳香族化合物単位含有量は、(II)の四塩化炭素等溶液を用いて、90MHz以上の周波数における<sup>1</sup>H-NMR測定により求めることができる。

【0018】(II)の全ビニル芳香族化合物単位含有量に対する(A)ビニル芳香族化合物重合体ブロックのビニル芳香族化合物単位含有量の割合(S:百分率)は、3%以上であること(条件③)が必要であり、30~100%であることが好ましく、更には50~100%であることが好ましい。該割合が3%未満であると、本発明の複合成形体を構成する粉末成形体が粘着性を持つという問題がある。なお、該割合は、(II)の四塩化炭素を溶液を用いて、90MHz以上の周波数における<sup>1</sup>H-NMR測定により求めることができる。 \*

$$V \leq 0.375 \times S + 1.25 \times T + 4.0 \quad (1)$$

(1)式において、左辺の値が右辺の値を超える場合、本発明の自動車内装部品を80℃程度からポリオレフィン系樹脂の融点未満の温度で加熱した時に、本発明の複合成形体を構成する粉末成形体が光沢を発するという問題が生じる。

【0021】(II)において、共役ジエン単位の二重結合の80%以上が水添されていること(条件⑥)が必要であり、90%以上、特に96%以上水添されていることが好ましい。水添率が80%未満の場合、本発明の複合成形体を構成する粉末成形体の耐光性が低下するという問題がある。

【0022】(II)の数平均分子量が5万~40万であること(条件⑦)が、外観、強度に優れる粉末成形体を有する自動車内装部品を得るために必要であり、10万~30万の範囲であることが好ましい。該数平均分子量が5万未満であると、本発明の複合成形体を構成する粉末成形体に粘着性が発生するほか、耐熱性及び耐光性が不十分となる。また、該数平均分子量が40万を超える場合は、熱可塑性エラストマー組成物の溶融性が劣るため、十分な外観及び強度を有する粉末成形体を得ることができない。数平均分子量は、GPC法によって測定される。

【0023】(II)のJIS K-7210に準拠して230℃、荷重2.16kgfで測定したメルトフローレート(MFR)は、1~200g/10分が好ましく、好ましくは、5~100g/10分であることが、十分な外観及び強度を有する粉末成形体を有する複合成形体を得ることができる点で好ましい。

【0024】本発明の(II)は、官能基で変性してもよく、酸無水物基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、ア

8

\*【0019】(II)における、共役ジエン系共重合体の水添された全共役ジエン単位の数に対する炭素数2以上の側鎖を有する水添された共役ジエン単位の数の割合(V:百分率)は60%以上であること(条件④)が必要であり、60~85%であることが好ましく、特に65~80%であることが好ましい。かかる割合が60%未満であると、本発明の複合成形体を構成する粉末成形体が硬くなり、感触に劣る傾向がある。なお、かかる割合は、赤外分析を用い、モレロ法により求めることができる。

【0020】(II)における全ビニル芳香族化合物単位含有量(T)、全ビニル芳香族化合物単位含有量に対する(A)ビニル芳香族化合物重合体ブロックのビニル芳香族化合物単位含有量の割合(S:百分率)及び水添ジエン系共重合体の水添された全共役ジエン単位の数に対する炭素数2以上の側鎖を有する水添された共役ジエン単位の数の割合(V:百分率)との関係が、下記式(1)を満たすこと(条件⑤)が必要である。

ミノ基、イソシアネート基及びエポキシ基から選ばれた少なくとも一種の官能機を有する官能基変性体を用いることもできる。これらを用いた場合、たとえば得られた粉末成形体をポリウレタン発泡層と接着して二層成形体又は多層成形体を製造する場合に、接着性が向上するという利点を得ることが可能である。

【0025】このような(II)は、たとえば特開平3-72512号公報、特開平5-271325号公報、特開平5-271327号公報、特開平6-287365号公報などに記載された方法によって製造することができる。

【0026】本発明の本発明の複合成形体を構成する粉末成形体を製造するのに用いられる熱可塑性エラストマー組成物は、必須の成分である(I)及び(II)に加えて、(III)エチレン-α-オレフィン系共重合体を含ってもよい。(III)を含有する場合には、熱可塑性エラストマーパウダーの粉末成形性、及び該パウダーを粉末成形することにより得られる成形体を折り曲げた時に折り曲げられた部分の耐白化性を低下させずに、80℃程度からポリオレフィン系樹脂の融点未満の温度で加熱したときに光沢を発することがなく、更には耐寒衝撃性により優れる粉末成形体を有する複合成形体を与える。

【0027】(III)エチレン-α-オレフィン系共重合体とは、エチレン及びα-オレフィンの共重合体、エチレン、α-オレフィン及び非共役ジエンの共重合体などであって、結晶性をほとんど有しない重合体又は結晶化度が50%未満である重合体である。ここで結晶化度は、X線構造解析法により求められる。α-オレフィンとしてはプロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブ

(6)

9

テンなどの炭素原子数3~10の $\alpha$ -オレフィンが、非共役ジエンとしてはジシクロペンタジエン、5-2-エチリデンノルボルネン、1, 4-ヘキサジエン、1, 5-シクロオクタジエン、5-メチレン-2-ノルボルネンなどの炭素原子数5~15の非共役ジエンなどがそれぞれ例示される。かかる(III)としては、たとえばエチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン共重合体、エチレン-1-ヘキセン共重合体、エチレン-1-オクテン共重合体及びエチレン-プロピレン-5-2-エチリデンノルボルネン共重合体(以下、「EPDM」と称する。)などがあげられる。かかるエチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合体は、架橋されていてもよい。

【0028】(III)中の $\alpha$ -オレフィン単位含有量は、好ましくは5~40重量%、より好ましくは10~35重量%の範囲であり、エチレン単位含有量は、通常は60~95重量%、好ましくは65~90重量%である。 $\alpha$ -オレフィン単位含有量及びエチレン単位含有量は、 $^{13}\text{C}$ -NMR法や、赤外線吸光分光法などによって求めることができる。なお、本発明の複合成形体を構成する粉末成形体の強度の観点から、このエチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合体の、ASTM D-927-57Tに準じて100℃で測定したムーニー粘度{ML1+4(100℃)}は、好ましくは10~350、より好ましくは15~300の範囲内である。

【0029】(III)を用いる場合の(III)の量は、(I)100重量部に対して250重量部以下であり、好ましくは20~200重量部である。(III)が過多であると本発明の複合成形体を構成する粉末成形体にべとつき感が生じる場合がある。

【0030】また、本発明の複合成形体を構成する粉末成形体を製造するのに用いられる熱可塑性エラストマー組成物は、必須の成分である(I)、(II)に加えて、本発明の効果を損なわない範囲で、(IV)上記(III)以外のスチレン系熱可塑性エラストマーを含有してもよい。(IV)としては、例えば、先述(II)記載と同様の構造単位(A)及び(B)を含有する水添ジエン系共重合体、ビニル芳香族化合物-共役ジエンランダム共重合体の水添物等があげられる。(IV)として、先述(II)記載と同様の構造単位(A)及び(B)を含有する水添ジエン系共重合体として、上記(II)記載の条件②~⑦の少なくとも一つの条件を満足しない水添ジエン系共重合体があげられる。

【0031】たとえば、条件⑤を充足せず、①~④及び⑥~⑦を充足する水添ジエン系共重合体を用いた場合( $V > 0.375 \times S + 1.25 \times T + 40$ の関係式が成立する場合)、耐傷つき性により優れる粉末成形体を有する複合成形体を与える。

【0032】また、条件④を充足しない水添ジエン系共重合体を用いた場合(水添ジエン系共重合体中の水添された全共役ジエン単位数に対する炭素数2以上の側鎖を

10

有する水添された共役ジエン単位数の割合(V:百分率)が60%以下である水添ジエン系共重合体を用いた場合)、耐寒衝撃性により優れる粉末成形体を有する複合成形体を与える。

【0033】(IV)を用いる場合の(IV)の量は、

(I)100重量部に対して250重量部以下であり、好ましくは20~200重量部である。(IV)が過多であると、本発明の複合成形体を構成する粉末成形体にべとつき感が生じるといった弊害が生じる。

【0034】本発明の複合成形体を構成する粉末成形体を製造するのに用いられる熱可塑性エラストマー組成物は、共役ジエン重合体の水添物、天然ゴム、ブチルゴム、クロロプレンゴム、エピクロロヒドリンゴム、アクリルゴム等のゴム質重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体及びそのけん化物、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体、エチレン-メタクリル酸グリシジル-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸グリシジル-酢酸ビニル共重合体などの他の重合体成分を含有していてもよい。

【0035】共役ジエン重合体ゴムの水添物としては、水添ポリブタジエン、水添ポリイソプレン等があげられる。これらの水添ジエン重合体中の水添された全共役ジエン単位数に対する炭素数2以上の側鎖を有する水添された共役ジエン単位数の割合(V:百分率)が60%を超えることが、最外層の粉末成形体の柔軟性の観点から好ましいが、共役ジエン重合体の水添物は該割合が異なる2以上のブロックから構成されていても良い。共役ジエン重合体の水添物を用いる場合、その量は(I)100重量部に対して250重量部以下であり、好ましくは20~200重量部である。その含有量が過多であると本発明の複合成形体を構成する粉末成形体にべとつき感が生じる場合がある。

【0036】本発明の複合成形体を構成する粉末成形体に用いられる熱可塑性エラストマー組成物は、たとえば鉱物油系軟化剤や、フェノール系、サルファイト系、フェニルアルカン系、フォスファイト系、アミン系、アミド系等の耐熱安定剤、耐候安定剤、帯電防止剤、顔料、金属石けん、ワックス、防かび剤、抗菌剤、フィラーなどの各種添加剤などを含有していてもよい。

【0037】本発明の複合成形体を構成する粉末成形体に用いられる熱可塑性エラストマー組成物が鉱物油系軟化剤を含有する場合、熔融特性に優れた熱可塑性エラストマー組成物パウダー及び柔軟性に優れた複合成形体を得ることができる。

【0038】本発明の複合成形体を構成する粉末成形体に用いられる熱可塑性エラストマー組成物が顔料を含有する場合、ヘキサン、ベンジン、トルエン等の有機溶剤で拭いても色落ちし難い成形体を得ることができる。顔料としては、アゾ系、フタロシアニン系、スレン系、染色レーキ等の有機顔料、酸化チタン等の酸化物系、クロモ

(7)

11

酸モリブデン酸系、硫化セレン化合物、フェロシアン化合物、カーボンブラック等の無機顔料が用いられる。

【0039】顔料としては、液状物、粉末状の物のうちいずれを用いることもできる。粉末状の物を用いる場合、その1次粒径は300nm以下であることが着色の均一性の観点から好ましい。また、粉末状の顔料を用いる場合は、炭酸カルシウム、金属石鹸、酸化マグネシウム等の担体に担持させたものを用いることもできる。この場合、担体の1次粒径は通常10μm以下、好ましくは1~5μmである。この場合、粉末顔料と担体との重量比は、通常20:80~80:20、好ましくは25:75~75:25である。

【0040】本発明の複合成形体を構成する粉末成形体に用いられる熱可塑性エラストマー組成物は、前記

(I)、(II)を必須成分として含有し、必要に応じて(III)、(IV)のうちの少なくとも一種を含有する。

(II)の含有量は、(I)100重量部に対して、(I)が10~1000重量部含有することが必要であり、40~200重量部含有することが好ましい。

(I)100重量部に対する(II)の含有量が10重量部未満である場合は、本発明の複合成形体の感触が劣り、粉末成形後の脱型工程等において折り曲げられた部分が白化しやすく、1000重量部を超える場合は、本発明の粉末成形体に粘着性が発生するほか、耐熱性及び耐光性が不十分となる。

【0041】本発明の複合成形体を構成する粉末成形体に用いられる熱可塑性エラストマー組成物を後述の機械的粉砕法によって得られるパウダーを粉末成形する場合 \*

$$n = \{ \log \eta^* (1) - \log \eta^* (100) \} / 2 \quad (3)$$

ニュートン粘性指数nが先述の上限を超えると、本発明の複合成形体を構成する粉末成形体の機械的強度が低くなる。

【0043】本発明の複合成形体を構成する粉末成形体に用いられる熱可塑性エラストマー組成物を後述のストランドカット法、ダイフェースカット法又は溶剤処理法によって製造されるパウダーを粉末成形する場合、その組成物の250℃における複素動的粘度 $\eta^* (1)$ は $1 \times 10^2 \sim 5 \times 10^4$ ポイズであることが好ましく、更には $3 \times 10^2 \sim 8 \times 10^3$ ポイズの範囲であることが好ましい。また、この場合、ニュートン粘性指数nが0.28以下であることが必要であり、好ましくは0.01~0.20の範囲が好ましく、更には0.03~0.15の範囲であることが好ましい。

【0044】本発明の複合成形体を構成する粉末成形体に用いられる熱可塑性エラストマー組成物を得る方法としては、たとえば次の方法をあげることができる。すなわち、(I)及び(II)並びに必要に応じて配合される(III)及び(IV)のうちの少なくとも一種類を溶融混練すればよい。また、前述の成分の全種類あるいは数種類を選択して混練又は動的架橋した後に、選択しなかつ

12

\* 合、その組成物の250℃における複素動的粘度 $\eta$

\* (1)は $1.5 \times 10^5$ ポイズ以下であることが必要であり、 $1 \times 10^2 \sim 8 \times 10^4$ ポイズの範囲が好ましく、更には $3 \times 10^2 \sim 5 \times 10^4$ ポイズ、特に $3 \times 10^2 \sim 1 \times 10^4$ ポイズの範囲であることが好ましい。ここで複素動的粘度 $\eta^* (\omega)$ とは、温度250℃、振動周波数 $\omega$ における貯蔵弾性率 $G' (\omega)$ 及び損失弾性率 $G'' (\omega)$ を用いて、下記計算式(2)によって算出される値であり、複素動的粘度 $\eta^* (1)$ とは $\omega = 1$ ラジアン/秒における複素動的粘度である。

$\eta^* (\omega) = \{ [G' (\omega)]^2 + [G'' (\omega)]^2 \}^{1/2} / \omega$  (2)  $\eta^* (1)$ が上記の上限を超えると、熱可塑性エラストマー組成物の溶融流動性が劣り、粉末成形法のような成形時の剪断速度が通常1秒<sup>-1</sup>以下と低い値の成形方法によって成形体を製造することが困難となる傾向にある。

【0042】本発明の本発明の複合成形体を構成する粉末成形体に用いられる熱可塑性エラストマー組成物の粉末成形を後述の機械的粉砕法によって得られるパウダーを用いて行う場合、ニュートン粘性指数nが0.67以下であることが必要であり、好ましくは0.01~0.35の範囲が好ましく、更には0.03~0.25の範囲であることが好ましい。ここでニュートン粘性指数nとは前記の複素動的粘度 $\eta^* (1)$ と温度250℃、振動周波数 $\omega = 100$ ラジアン/秒で測定される複素動的粘度 $\eta^* (100)$ とを用いて下記計算式(3)によって算出される値である。

た成分を溶融混練することによっても製造することができる。たとえば、(I)、(II)、(III)及び(IV)を含有し、(I)及び/又は(III)が分子内及び/又は分子間で架橋している熱可塑性エラストマー組成物は、通常は(I)と(III)とを動的架橋した後に、更に(II)及び(IV)を添加して混練することにより製造することができる。ここで、混練には、一軸押出機、二軸押出機、ニーダー、ロール等を用いることができる。なお、先述の各種添加剤及び各種重合体の配合は、たとえば、これらの添加剤が予め配合された(I)、(I)I)、(III)又は(IV)を用いたり、上記成分の混練や動的架橋の際に配合することにより行うことができる。

【0045】該混練混合物の動的架橋は、たとえば、該混練混合物と架橋剤とを加熱下に混練することにより行うことができる。架橋剤としては、通常は、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルペルオキシノ)ヘキサン、ジクミルパーオキサイドなどの有機過酸化物が用いられる。架橋剤は、(I)及び(II)並びに必要に応じて配合される(III)及び(IV)のうちの少なくとも一種類の合計100重量部あたり、通常は1重量部以下、好ましくは0.1~0.8重量部、より好ましく

(8)

13

は 0.2~0.6 重量部の範囲で使用される。架橋剤として有機過酸化物を用いる場合には、ビスマレイミド化合物などの架橋助剤の存在下に動的架橋を行うと、優れた耐熱性を有する粉末成形体を有する複合成形体を与える熱可塑性エラストマー組成物を得ることができる。この場合、有機過酸化物の使用量は、(I) 及び (II) 並びに必要に応じて配合される (III) 及び (IV) のうちの少なくとも一種類のうち架橋に付される成分の合計 100 重量部あたり、通常は 0.8 重量部以下、好ましくは 0.2~0.8 重量部、より好ましくは 0.4~0.6 重量部の範囲である。

【0046】架橋助剤の使用量は、(I) 及び (II) 並びに必要に応じて配合される (III) 及び (IV) のうちの少なくとも一種類のうち、架橋に付される成分の合計 100 重量部あたり、通常は 1.5 重量部以下、好ましくは 0.2~1 重量部、より好ましくは 0.4~0.8 重量部の範囲である。架橋助剤は架橋剤の添加の前に配合されることが好ましく、通常は架橋に付される前記成分を予備混練する際に添加される。

【0047】(I) 及び (II) 並びに必要に応じて用いられる (III) 及び (IV) のうちの少なくとも一種類の架橋は、これらのうち架橋に付される成分、架橋剤、及び必要ときには更に架橋助剤を、加熱しながら一軸押出機や二軸押出機などを用いて加熱下、たとえば 150~250℃の温度範囲で混練することにより行うことができる。また、硫黄架橋などの方法で架橋を行うことも可能である。

【0048】これらの添加剤や他の重合体成分は、(I) 及び (II) 並びに必要に応じて用いられる (III) 及び (IV) のうちの少なくとも一種類に予め含有されて用いられてもよいし、上記の混練や動的架橋に際して、又はその後に混練などによって配合されてもよい。なお、鉱物油系軟化剤を用いる場合、鉱物油系軟化剤が (III) に予め含有された油展エチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合体を用いると、上記の混練や動的架橋を容易に行うことができる。

【0049】なお、前記した複素動的粘度やニュートン粘性指数で示される物性値を満足する熱可塑性エラストマー組成物を製造するためには、上記の混練や動的架橋の程度、熱可塑性エラストマー組成物を構成する各成分の種類やその使用量、動的架橋における架橋剤や架橋助剤の種類やその使用量、添加剤の種類やその使用量などが適宜選択される。中でも混練や動的架橋における剪断速度が上記の物性値に与える影響は大きく、剪断速度  $1 \times 10^3 \text{秒}^{-1}$  以上で混練や動的架橋することが好ましい。

【0050】本発明の複合成形体を構成する粉末成形体を製造するのに用いられる熱可塑性エラストマー組成物のパウダーは、前述の方法で得られた熱可塑性エラストマー組成物を機械的に粉砕する方法、又はストランドカ

14

ット法、ダイフェースカット法、溶剤処理法によって製造することができる。

【0051】このような熱可塑性エラストマー組成物を機械的に粉砕する方法として、冷凍粉砕法又は常温粉砕法があげられる。冷凍粉砕法は、該熱可塑性エラストマー組成物をそのガラス転移温度以下、好ましくは -70℃以下、さらに好ましくは -90℃以下に冷却し、冷却状態を保ったまま粉砕する方法である。また、該熱可塑性エラストマー組成物をそのガラス転移温度よりも高い温度で粉砕すること（常温粉砕法）も可能であるが、得られる粉砕物の粒径が不揃いとなり、粉末成形が行いにくくなる傾向にある。

【0052】また、該熱可塑性エラストマー組成物の冷却状態を保ちながら粉砕するためには、粉砕効率がよく、発熱が少ない方法で粉砕することが好ましく、たとえばボールミルなどの衝撃式粉砕機を用いる機械的粉砕法などが用いられる。この方法での熱可塑性エラストマー組成物のパウダーは通常、タイラー標準篩 24 メッシュ（目開き  $700 \mu\text{m} \times 700 \mu\text{m}$ ）を通過する大きさであり、好ましくは 28 メッシュ（目開き  $590 \mu\text{m} \times 590 \mu\text{m}$ ）を通過する大きさであり、更に好ましくは 32 メッシュ（目開き  $500 \mu\text{m} \times 500 \mu\text{m}$ ）、特に好ましくは 42 メッシュ（目開き  $355 \mu\text{m} \times 355 \mu\text{m}$ ）を通過する大きさである。

【0053】該熱可塑性エラストマー組成物のパウダーは、その形状が不均一であるため、その表面に微細粉体をコーティングすることによって、その粉体流動性を改良することができる。微細粉体としては、1 次粒径が  $10 \mu\text{m}$  以下である微細粉体が用いられる。微細粉体としては、無機酸化物、ペースト用塩化ビニル樹脂、脂肪酸金属塩、炭酸カルシウム、粉末顔料（ただし、顔料を熱可塑性エラストマー組成物に含有せしめる場合は、その顔料と同色であることが好ましい）等があげられる。微細粉体の 1 次粒径は  $10 \mu\text{m}$  以下であることが必要であり、好ましくは  $5 \mu\text{m}$  以下、更には  $5 \text{nm} \sim 5 \mu\text{m}$  であることが好ましい。ここで 1 次粒径とは、透過型電子顕微鏡 (TEM) により微細粉体の写真を撮影し、任意に 1000 個程度の粒子を選択して粒子の直径を測定し、これらの粒子の直径を粒子の個数で除した値である。

【0054】無機酸化物としては、アルミナ、シリカ、アルミナシリカ、炭酸カルシウム等があげられる。アルミナはそのほとんどが、化学式  $\text{Al}_2\text{O}_3$  単位で構成される微細粉体である。アルミナは種々の結晶形態を有するが、いずれの結晶形態のものを用いることができる。これらは結晶形態によって、 $\alpha$ -アルミナ、 $\beta$ -アルミナ、 $\gamma$ -アルミナなどと呼ばれている。デグサ社製のアルミナ C ( $\gamma$ -アルミナ)、住友化学工業株式会社製の AKP-G008 ( $\alpha$ -アルミナ) などがあげられる。

【0055】シリカは、そのほとんどが、化学式  $\text{SiO}_2$  単位で構成される微細粉体である。天然珪草土の粉砕、



(9)

15

珪酸ナトリウムの分解等の方法によって製造される。デグサ社製のOX50などがあげられる。アルミナシリカとは、前述のアルミナ及びシリカを主成分として含有する無機酸化物である。

【0056】これらの無機酸化物は、その表面がジメチルシリコンオイル等でコーティングされていてもよいし、トリメチルシリル基等で表面処理されていてもよい。

【0057】粉末顔料としては、アゾ系、フタロシアン系、スレン系、染色レーキ等の有機顔料、酸化チタン等の酸化物系、クロモ酸モリブデン酸系、硫化セレン化合物、フェロシアン化合物、カーボンブラック等の無機顔料が用いられる。

【0058】これら微細粉体は単独で、あるいは1次粒径が10 $\mu$ m以下のもの同士を複数組み合わせ使用されることが好ましい。たとえば、無機酸化物単独を用いることもできるし、粉末顔料と無機酸化物とを組み合わせ用いることも可能である。微細粉体として、その1次粒径が300nm以下のものと、300nm~10 $\mu$ mのものを組み合わせ使用した場合、各々を単独で用いた場合と比較して、さらにかさ比重（パッキング性）及び耐凝集性の優れた熱可塑性エラストマー組成物のパウダーを得ることができる。

【0059】また、粉末顔料を用いる場合は、炭酸カルシウム、金属石鹸、酸化マグネシウム等の担体に担持させたものを用いることもできる。この場合、担体の1次粒径は通常10 $\mu$ m以下、好ましくは1 $\mu$ m~5 $\mu$ mである。この場合、粉末顔料と担体との重量比は、通常20:80~80:20、好ましくは25:75~75:25である。

【0060】微細粉体の添加量は熱可塑性エラストマー組成物のパウダー100重量部に対して、0.1~10重量部であり、好ましくは0.2~8重量部である。添加量が0.1重量部未満では、該熱可塑性エラストマーのパウダーの粉体流動特性及び粉末成形性に劣る。10重量部を超えると該熱可塑性エラストマーのパウダー間の熱融着が低下するため、得られる粉末成形体の強度が乏しくなる傾向がある。

【0061】該熱可塑性エラストマー組成物のパウダーに微細粉体を配合する方法としては、微細粉体が熱可塑性エラストマーのパウダー上に均一付着する方法であれば、特に限定されるものではない。たとえば、ジャケットのついたブレンダーや高速回転型ミキサー等を使用してブレンドする方法などがあげられる。中でもヘンシェルミキサーやスーパーミキサーのように、せん断力を加えることによりパウダーの互着を防止して均一に分散させる方法が好ましい。また、配合は通常室温で行われる。

【0062】本発明の複合成形体を構成する粉末成形体を製造するのに用いられる熱可塑性エラストマー組成物

16

のパウダーは、下記の方法によっても製造することができる。この場合、先述の微細粉体を配合しなくても、粉体流動性に優れたパウダーを得ることができるが、該微細粉体を配合すると更に粉体流動性を改良することもできる。

【0063】溶剤処理法：熱可塑性エラストマー組成物をそのガラス転移温度以下（通常は-70℃以下、好ましくは-90℃以下）に冷却し、粉碎する。次いで、上記の冷凍粉碎法によって製造された熱可塑性エラストマー組成物のパウダーを、熱可塑性エラストマー組成物との相溶性に劣る溶剤中で、分散剤と乳化剤の存在下に、熱可塑性エラストマー組成物の溶融温度以上、好ましくは該溶融温度よりも30~50℃高い温度で攪拌した後、冷却する（たとえば、特開昭62-280226号公報参照）。溶剤処理法においては、溶剤としては、たとえばエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどが、熱可塑性エラストマー組成物100重量部あたり、通常は300~1000重量部、好ましくは400~800重量部の範囲で使用される。分散剤としては、たとえばエチレン-アクリル酸共重合体、無水ケイ酸、酸化チタンなどが、熱可塑性エラストマー組成物100重量部あたり、通常は5~20重量部、好ましくは10~15重量部の範囲で使用される。乳化剤としては、たとえばポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリエチレングリコールモノラウレート、ソルビタントリスチアレートなどが、熱可塑性エラストマー組成物100重量部あたり、通常は3~15重量部、好ましくは5~10重量部の範囲で使用される。

【0064】ストランドカット法：溶融している熱可塑性エラストマー組成物をダイスから空気中に押し出してストランドとし、これを冷却して切断する（たとえば、特開昭50-149747号公報参照）。前記のストランドカット法においては、ダイスの吐出口径は、通常は0.1~3mm、好ましくは0.2~2mmの範囲にある。ダイスの吐出口1個あたりの熱可塑性エラストマー組成物の吐出速度は、通常は0.1~5kg/時、好ましくは0.5~3kg/時の範囲にある。ストランドの引取速度は、通常は1~100m/分、好ましくは5~50m/分の範囲にある。また、冷却されたストランドは、通常は1.4mm以下、好ましくは0.3~1.2mmに切断される。

【0065】ダイフェースカット法：溶融している熱可塑性エラストマー組成物をダイスから水中に押し出しながら切断する。ダイフェースカット法においては、ダイスの吐出口径は、通常は0.1~3mm、好ましくは0.2~2mmの範囲にある。ダイスの吐出口1個あたりの熱可塑性エラストマー組成物の吐出速度は、通常は0.1~5kg/時、好ましくは0.5~3kg/時の範囲にある。水の温度は、通常は30~70℃、好まし

(10)

17

くは40～60℃の範囲にある。

【0066】上記の熱可塑性エラストマー組成物のパウダーは、粉末スラッシュ成形法、流動浸漬法、静電塗装法、粉末溶射法、粉末回転成形法などの種々の粉末成形法に適用することができる。たとえば、粉末スラッシュ成形法は次のようにして行われる。

【0067】第一工程：金型の成形面上に、フッ素系及び／又はシリコン系離型剤を塗布する工程

本発明の熱可塑性エラストマー組成物のパウダーで粉末成形を行う際、第六工程において金型から取り外す際、金型内面との密着力が強い場合があるため、無理に取り外しを試みると、得られた成形体が破れることがある。従って、必須ではないが、金型内面を予めシリコン系離型剤やフッ素系離型剤等のスプレーでコートしておくことが好ましい。シリコン系スプレーとしては、たとえば信越シリコン社製のKF96SP（有機溶剤希釈品）等が、フッ素系スプレーとしては、ダイキン社製のダイフリーGA-6010（有機溶剤希釈品）、ME-413（水希釈品）等があげられる。

【0068】第二工程：熱可塑性エラストマー組成物のパウダーの溶融温度以上に加熱された金型の成形面上に、熱可塑性エラストマー組成物のパウダーを供給する工程

熱可塑性エラストマー組成物のパウダーを、該組成物の溶融温度以上、通常は160～320℃、好ましくは210～300℃に加熱された金型の成形面上に供給する。この方法において、金型は、たとえばガス加熱炉方式、熱媒体油循環方式、熱媒体油内又は熱流動砂内への浸漬方式、高周波誘導加熱方式などによって加熱される。熱可塑性エラストマー組成物のパウダーを熱融着させるための加熱時間は、目的とする成形体の大きさや厚みなどに応じて適宜選択される。

【0069】第三工程：第二工程の成形面上で熱可塑性エラストマー組成物のパウダーを所定の時間加熱し、少なくともその表面が溶融したパウダーを、互いに融着させる工程

該成形面上で前記パウダーを所定の時間の間加熱し、少なくとも表面が溶融したパウダーを、互いに融着させる。

【0070】第四工程：第三工程における所定時間が経過した後に、融着しなかったパウダーを回収する工程  
該所定時間が経過した後に、融着しなかったパウダーを回収する。

【0071】第五工程：必要に応じて、溶融した熱可塑性エラストマー組成物のパウダーがのっている金型をさらに加熱する工程

必要であれば、溶融した熱可塑性エラストマー組成物のパウダーがのっている金型を更に加熱する。

【0072】第六工程：第五工程の後、金型を冷却して、その上に形成された成形体を金型から取り外す工程

18

金型を冷却して、その上に形成された成形体を金型から取り外す。また、熱可塑性エラストマー組成物製造の際に、先述の滑剤を内部添加することにより、前述の第六工程における成形体の取り外しの際に必要な負荷を軽減する効果がある。この場合、前述の第一工程を省略することもできる。滑剤の添加量は通常、熱可塑性エラストマー組成物100重量部あたり、5重量部以下、好ましくは0.1～2重量部の範囲である。滑剤添加量が5重量部を超えると、得られる粉末成形体の強度が低下したり、金型表面が汚染される等の問題が生じることがある。

【0073】本発明の複合成形体は、粉末成形体及び後述する樹脂ビーズ発泡体とが積層されてなる複合成形体であるが、これらの間に中間層が積層されていてもよい。

【0074】中間層が積層されている場合、後述する樹脂ビーズ発泡体を積層する際の熱量及び／又は圧力が高い時に、粉末成形体に賦与されたしぼ模様やステッチ模様の変形を防ぐことができる。中間層はソリッド層であっても発泡層であっても良いが、発泡層である場合は、感触（反発弾性）に優れるとともに、樹脂ビーズ発泡体を積層する際に、粉末成形体に賦与されたしぼ模様やステッチ模様の変形を完全に防ぐことが可能になる。

【0075】ここで中間層は、前記粉末成形体とともに、二層粉末成形法により（特開平5—473号公報など参照）一体的に製造することもできるし、別途製造した中間体を接着剤などを用いて、前記粉末成形法と接着させる方法によって製造することもできる。

【0076】中間層はソリッド層であってもよいし、発泡層であってもよい。中間層としては、本発明（I）と同様のポリオレフィン系樹脂またはポリオレフィン系エラストマーが好ましく用いられる。ポリオレフィン系エラストマーは、本発明の熱可塑性エラストマー組成物であってもよいし、それ以外のものであってもよい。

【0077】二層粉末成形法によって粉末成形体及び中間層からなる一体的に製造するには、二層粉末スラッシュ成形法（特開平5—473号公報など参照）が好ましく用いられる。中間層を形成するためのパウダーは、本発明に用いられる熱可塑性エラストマー組成物と同様に製造することができる。

【0078】二層粉末スラッシュ成形法では、その成形面に複雑な模様を有していてもよい金型を前述の熱可塑性エラストマー組成物のパウダーの溶融温度以上に加熱したのち、該金型の成形面上に上記の熱可塑性エラストマー組成物のパウダーを供給し、パウダー同士を互いに熱融着させて該成形面上にシート状溶融物を得たのち熱融着しなかった余分のパウダーを除去し、次いでこのシート状溶融物の上に中間層を形成するためのパウダーを供給し、該パウダー同士を互いに熱融着させて該成形面上に中間層となるシート状溶融物を得たのち、熱融着し

(11)

19

なかった余分のパウダー除去し、その後必要により加熱して中間層（ソリッド層又は発泡層）を形成させればよい。

【0079】中間層を発泡層とする場合、発泡剤を含有する中間層用のパウダーは、中間層を構成するポリオレフィン系樹脂又はエラストマーポリオレフィン系エラストマーのパウダーの内部に予め含有させておく方法、あるいは前述のヘンシェルミキサー等の回転ミキサーによって、該パウダーの表面にコーティングさせる方法により製造することができる。

【0080】発泡剤は、前述の微細粉体と同時に配合することもできる。発泡剤としては、通常は熱分解型発泡剤が用いられる。かかる熱分解型発泡剤の例には、アゾジカルボンアミド、2, 2'-アゾビスイソプロピロニトリル、ジアゾジアミノベンゼンなどのアゾ化合物、ベンゼンスルホニルヒドラジド、ベンゼン-1, 3-スルホニルヒドラジド、p-トルエンスルホニルヒドラジドなどのスルホニルヒドラジド化合物、N, N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミン、N, N'-ジニトロソ-N, N'-ジメチルテレフタルアミドなどのニトロソ化合物、テレフタルアジドなどのアジド化合物、重炭酸ナトリウム、重炭酸アンモニウム、炭酸アンモニウムなどの炭酸塩類などが含まれる。中でも、アゾジカルボンアミドが好ましく使用される。発泡剤の配合は、通常は発泡剤の分解温度以下の温度で行われる。また、中間層用のパウダーは、発泡剤と共に、発泡助剤やセル調整剤を含有していてもよい。

【0081】また、発泡剤を含有する中間層用のパウダーとして、特開平7-228720号公報等で用いられているポリエチレン系発泡性組成物を用いることもできる。これらの中間層用のパウダーに、先述の微細粉体が配合されていてもよい。

【0082】更に、粉末成形法によって、非発泡層—発泡層—非発泡層からなる複合成形体とすることも可能である。この場合、非発泡層は同一のものであってもよいし、異なるものであってもよい。

【0083】また、中間層を接着剤などを用いて、前記粉末成形体と接着させる方法によって製造することもできる。この場合、中間層はソリッド層であってもよいし、発泡層であってもよいが、真空成形、射出成形、押出成形法等により予め成形されたものが使用される。中間層が発泡層となる場合は、予め電子線架橋を施した後に発泡させることにより、後述する樹脂ビーズ発泡体を積層する際、熱及び／又は圧力に対する耐性が優れ、感触にも優れた複合成形体を製造することができる。前記粉末成形体と中間層は、接着剤を用いて接着することもできるし、粉末成形体及び／又は中間層を予め加熱した後に、必要に応じて加圧しながら接着することもできる。また、中間層の熔融温度が140℃程度以下の場合、後述する樹脂ビーズ発泡体を積層する際に、熱及び

20

／又は圧力を利用して接着することもできる。

【0084】本発明の複合成形体は、粉末成形体及び樹脂ビーズ発泡体が積層されてなるものであるが、樹脂ビーズ発泡体は、特開平11-953号公報、特開平10-244885号公報、特開平11-20028号公報等に記載された方法により製造することができる。樹脂ビーズ発泡体は、通常ポリプロピレン、変性ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂材料からなり、添加薬剤と発泡剤を加えて気泡を成形発生、成長させ20～50倍程度に発泡せしめた、1～2mm程度の粒径の予備発泡済ビーズを、通常蒸気加熱して該予備発泡済樹脂ビーズ同士を融着させるとともに、粉末成形体と積層することにより得ることができる。

【0085】粉末成形体が中間層と接着されている場合は、中間層側に該樹脂ビーズ発泡体が積層される。

【0086】樹脂ビーズ発泡体は、耐衝撃性、防音性強度に優れ、さらには軽量性に優れるために、後述する熱可塑性樹脂芯材がなくとも、自動車内装材料等に使用することができる。

【0087】また、本発明の複合成形体は、樹脂ビーズ発泡体の粉末成形体とは異なる面に、熱可塑性樹脂からなる芯材層が積層されていても良い。この場合、強度にさらに優れた複合成形体を得ることができる。この場合、該複合成形体は、粉末成形体—樹脂ビーズ発泡体—熱可塑性樹脂からなる芯材層の順で積層されてなる。

【0088】また、中間層を有する場合は、該複合成形体は、粉末成形体—中間層—樹脂ビーズ発泡体—熱可塑性樹脂からなる芯材層の順で積層されてなる。

【0089】熱可塑性樹脂からなる芯材層に用いられる熱可塑性樹脂としては、たとえばポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン、ABS（アクリロニトリル—ブタジエン—スチレン共重合体）樹脂などが用いられる。中でも、ポリプロピレンなどのポリオレフィンが好ましく使用される。この場合、例えば複合成形体の樹脂ビーズ発泡体側に熱可塑性樹脂溶融体を供給し、加圧する方法によって容易に製造することができる。

【0090】熱可塑性樹脂溶融体とはその熔融温度以上に加熱されて溶融状態にある熱可塑性樹脂である。かかる熱可塑性樹脂溶融体の供給は加圧の前であってもよいし、加圧と同時的であってもよい。また加圧は金型などを用いて行われてもよいし、熱可塑性樹脂溶融体の供給圧力によって行われてもよい。かかる成形方法としては、たとえば射出成形法、低圧射出成形法、低圧圧縮成形法などがあげられる。

【0091】具体的には、開放された一対の金型間に本発明の複合成形体を供給し、次いで該成形体の樹脂ビーズ発泡体側と、これに対向する一方の金型との間に熱可塑性樹脂溶融体を供給した後又は供給しながら両金型を型締めすればよい。

【0092】ここで、両金型の開閉方向はとくに限定さ

(12)

21

れるものではなく、上下方向であってもよいし、水平方向であってもよい。

【0093】熱可塑性樹脂溶融体は両金型の型締め完了後に供給してもよいが、表皮材である複合成形体のずれが少なく、模様の転写度も向上した多層成形体を得られる点で、両金型が未閉鎖の間に供給しながら又は供給した後に両金型を型締めすることができる。熱可塑性樹脂溶融体の供給方法は特に限定されるものではなく、たとえば複合成形体の樹脂ビーズ発泡体側の金型内に設けた樹脂通路から供給することができる。また、溶融樹脂の供給ノズを両金型間に挿入して溶融樹脂を供給し、その後、供給ノズを系外に後退させて両金型を閉鎖してもよい。

【0094】また熱可塑性樹脂からなる芯材層は、予め射出成形等の方法で成形されてなるものを、複合成形体の樹脂ビーズ発泡体側に貼合することもできる。この場合、貼合は樹脂ビーズ発泡体及び／又は熱可塑性樹脂からなる芯材層に接着剤等を塗布した後、必要に応じて加圧する等の方法により行われる。また、かかる芯材層は、予め発泡されたものであっても良い。該芯材層が発泡されてものであり、かつ架橋されたものである場合は、さらに強度に優れた複合成形体を得ることができる。

【0095】本発明の複合成形体は、上記の粉末成形体及び樹脂ビーズ発泡体が積層されてなるものであるが、インストルメントパネル、ハンドル、ドアパネル、コンソールボックス等に用いることができる。

【0096】また、本発明の複合成形体を構成する粉末成形体の表面を塗料により塗装することにより、成形体の耐傷つき性及び耐摩耗性を向上させることも可能である。塗料としては、公知のウレタン系、アクリル系等の塗料を使用することができる。さらには、シームレスエアバッグシステムを内蔵した自動車内装材料として用いることも可能である。

【0097】

【実施例】以下、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明は、これらの実施例には限定されない。熱可塑性エラストマー組成物及び成形体の評価は以下の方法によって行った。

〔1〕複素動的粘度  $\eta^*$  (1) 及びニュートン粘性指数  $n$   
レオメトリックス社製ダイナミックアナライザー (RDS-7700型) を用いて貯蔵弾性率  $G'$  ( $\omega$ ) 及び損失弾性率  $G''$  ( $\omega$ ) を振動周波数  $\omega = 1$  ラジアン/秒又は  $100$  ラジアン/秒で測定し、前記の計算式 (2) によって複素動的粘度  $\eta^*$  (1) と  $\eta^*$  (100) とを算出した。なお、測定は平行平板モード、印加歪み  $5\%$ 、サンプル温度  $250^\circ\text{C}$  で行った。また、 $\eta^*$  (1) と  $\eta^*$  (100) とを用いて、前記の計算式 (3) によってニュートン粘性指数  $n$  を求めた。

22

〔2〕(II) 水添ジエン系共重合体における、全ビニル芳香族化合物単位含有量

(II) の四塩化炭素溶液を用いて、 $^1\text{H-NMR}$  測定法 (周波数  $90\text{MHz}$ ) より求めた。

〔3〕(II) 水添ジエン系共重合体における、水添された全共役ジエン単位の数に対する炭素数 2 以上の側鎖を有する水添された共役ジエン単位の数の割合 (V) 赤外分析を用い、モレロ法により求めた。

〔4〕(II) における水添ジエン系共重合体中の全ビニル芳香族化合物含有量に対する (A) ビニル芳香族化合物重合体ブロック中のビニル芳香族化合物含有量の割合 (II) の四塩化炭素溶液を用いて、 $^1\text{H-NMR}$  測定法 (周波数  $90\text{MHz}$ ) より求めた。

〔5〕水添ジエン系共重合体における共役ジエン単位の二重結合の水添率

(II) の四塩化炭素溶液を用いて、 $^1\text{H-NMR}$  測定法 (周波数  $90\text{MHz}$ ) より求めた。

〔6〕水添ジエン系共重合体の数平均分子量

(II) のテトラヒドロフラン溶液を用いて、 $38^\circ\text{C}$  におけるゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 法により、ポリスチレン換算値として求めた。

〔7〕熱可塑性エラストマー組成物のパウダーを粉末スラッシュ成形して得られた粉末スラッシュ成形体の折り曲げ白化性

後述の粉末スラッシュ成形法によって得られた  $1\text{mm}$  厚の成形体を、 $1\text{cm} \times 5\text{cm}$  に切断し、折り曲げ荷重  $1\text{kg}$  で折り曲げたのち  $1$  分後に荷重を除き、折り曲げにより白化した部分の幅を基にして下記の基準によって評価した。

1: 白化部分の認められた。

2: 白化部分が認められなかった。

〔8〕複合成形体を加温した時の外観変化

後述の方法により得られた複合成形体を  $110^\circ\text{C}$  に制御したギアオープン (タバイ株式会社製、パーフェクトオープン、型番 PH-200) 内に  $100$  時間入れ、加熱前後に置けるグロス値をデジタル変角光度計 (スガ試験機株式会社製、型番 UGV-5DI、反射角  $60^\circ$ ) により測定し、加熱前後のグロス値の差を基に判定した。

1: グロス値の差が  $0.6$  よりも大であった。

2: グロス値の差が  $0.3$  を超え  $0.6$  以下の範囲内であった。

3: グロス値の差が  $0.3$  以下であった。

【0098】実施例 1

〔熱可塑性エラストマー組成物パウダーの製造〕プロピレン-エチレン共重合体樹脂 [住友化学工業株式会社製、エチレン単位含有量  $5$  重量%、 $\text{MFR} = 228\text{g}/10\text{分}$ ]  $100$  重量部、及びスチレン-ブタジエンスチレン共重合体 ((A) - (B3) - (A) 構造に該当) の水添物 [全スチレン単位含有量  $15$  重量%、全ス

(13)

23

チレン単位含有量に対する(A)部のビニル芳香族化合物単位含有量100%、MFR=30g/10分、水添された全共役ジエン単位に対する炭素数2以上の側鎖を有する水添された共役ジエン単位の割合は80%、水添率98%、数平均分子量13万]122重量部、エチレン-プロピレン共重合体ゴム〔住友化学工業株式会社製、エスプレンV0141、プロピレン単位含有量27重量%、MFR=0.7g/10分]49重量部及び茶色顔料を2.6重量部を二軸混練機〔日本製鋼株式会社製、TEX-44〕を用いて、温度170で混練して組成物 $[\eta \cdot (l) = 1.2 \times 10^3 \text{ポイズ}, n = 0.04]$ を得、これを切断機を用いて切断してペレットを得た。このペレットを液体窒素を用いて-120℃で冷却後、冷却状態を保ったまま粉碎し、熱可塑性エラストマー組成物のパウダー〔タイラー標準篩42メッシュ(目開き355 $\mu\text{m}$ ×355 $\mu\text{m}$ )を通過〕を得た。

〔粉末スラッシュ成形法による成形体の製造〕得られた熱可塑性エラストマー組成物のパウダーを、280℃に加熱されたしば模様付き金型(30cm角)の成形面上に供給し、次いで15秒間放置した後、余剰のパウダーを払い落とし、280℃のオープン内に1分間保管した。その後、シート状に熔融した熱可塑性エラストマー組成物のパウダーの載った金型を水冷し、該金型からシートを脱型することにより、厚さ1mmの成形体を得た。

【0099】〔複合成形体の製造〕次いで、先に得られた粉末スラッシュ粉末成形体をビーズ発泡成形金型にセットし、閉じられた一對の金型間に、予め20倍に予備発泡されたポリプロピレン発泡ビーズを投入し、140℃の加圧蒸気を加えてポリプロピレン発泡ビーズを融着させることにより、粉末成形体及び樹脂ビーズ発泡体が積層されてなる複合成形体を得た。評価結果を表1及び表2に示す。

#### 【0100】実施例2

実施例1で使用したスチレン-ブタジエン-スチレン共重合体の代わりに、スチレン-ブタジエン-スチレン-スチレン共重合体の水添物((A)-(B1)-(A)構造に該当、全スチレン単位含有量16重量%、全スチレン単位含有量に対する(A)部のビニル芳香族化合物単位含有量85%、MFR=10g/10分、水添された全共役ジエン単位に対する炭素数2以上の側鎖を有す

24

る水添された共役ジエン単位の割合は75%、水添率98%、数平均分子量13万)を使用した以外は実施例1に準拠して評価を行った。評価結果を表1及び表2に示す。

#### 【0101】比較例1

実施例1で使用したスチレン-ブタジエン-スチレン共重合体の代わりに、スチレン-ブタジエン-スチレン-スチレン共重合体の水添物((A)-(B1)-(A)構造に該当、全スチレン単位含有量9重量%、全スチレン単位含有量に対する(A)部のビニル芳香族化合物単位含有量48%、MFR=10g/10分、水添された全共役ジエン単位に対する炭素数2以上の側鎖を有する水添された共役ジエン単位の割合は80%、水添率98%、数平均分子量20万)を使用した以外は実施例1に準拠して評価を行った。評価結果を表1及び表2に示す。

#### 【0102】実施例3

実施例1において使用した粉末成形スラッシュ成形体の代わりに、下記の二層粉末スラッシュ成形体を用いた以外は、実施例1に準拠して評価を行った。評価結果を表2に示す。

【0103】〔二層粉末スラッシュ成形体の製造方法〕実施例1で得られた熱可塑性エラストマー組成物のパウダーを、280℃に加熱されたしば模様付き金型(30cm角)の成形面上に供給し、次いで8秒間放置した後、余剰のパウダーを払い落とした。次いで、エチレン-グリシジル酸メチル-酢酸ビニル共重合体(住友化学工業株式会社製、ボンドファースト20B)のパウダー100重量部、テレフタル酸の粉末5重量部、発泡剤の粉末(三協化成株式会社製、アゾジカーボンアミド(ADCA)C-191)5重量部をヘンシェルミキサーを用いて混合して得られた粉末組成物を先述の成形面上に供給し、20秒間放置した後、余剰の粉末組成物を払い落とした後、280℃のオープン内に1分間保管した。その後、熔融した熱可塑性エラストマー組成物のパウダーの載った金型を水冷し、該金型からシートを脱型することにより、非発泡層及び発泡層(中間層)とからなる粉末成形体を得た。非発泡層の厚みは0.8mm、発泡層の厚みは4.5mmであった。

#### 【0104】

【表1】水添ジエン系共重合体

(14)

25

26

	実施例			比較例
	1	2	3	1
水添ジエン系共重合体の構造	(A)-(B3) )-(A)	(A)-(B1) )-(A)	(A)-(B3) )-(A)	(A)-(B1) )-(A)
全スフィン単位含有量 (重量%)	15	16	15	9
全スフィン単位含有量に対する、 (A)中のビニル芳香族化合物単 位含有量の割合 (S:%)	100	85	100	48
MFR (g/10 分)	30	10	30	9
水添された全共役ジエン単位の数 に対する炭素数2以上の側鎖を 有する水添された共役ジエン単位 の数の割合 (V:%)	80	75	80	80
関係式(1): 満たす○、満たさな い× (数値は右辺値)	○ 96	○ 90	○ 96	× 69
共役ジエン単位の二重結合の水添 率 (%)	98	98	98	98
水添ジエン系共重合体の数平均分 子量 (万)	13	13	13	20

【0105】

【表2】粉末スラッシュ成形体及び複合成形体の諸物性

	実 施 例			比 較 例
	1	2	3	1
$\eta^*(1)$ (ポイズ)	$1.0 \times 10^3$	$2.0 \times 10^3$	$1.0 \times 10^3$	$2.0 \times 10^3$
n	0.04	0.05	0.04	0.05
粉末スラッシュ成形体の 折り曲げ白化性	2	2	2	2
複合成形体の耐熱性	3	3	3	1

【0106】

【発明の効果】以上説明したとおり、本発明により、ポリオレフィン系樹脂及び特定の水添ジエン系共重合体を必須の成分として含有する熱可塑性エラストマー組成物からなる、柔軟性に優れ、折り曲げた時に折り曲げられ

た部分が白化しにくく、80℃程度からポリオレフィン系樹脂の融点未満の温度で加熱した時に光沢を発しない粉末成形体及び樹脂ビーズ発泡体からなる、リサイクル性及び軽量性にも優れた複合成形体を得ることができた。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

テ-マコ-ド (参考)

C 0 8 L 23/00

C 0 8 L 23/00

23/08

23/08

53/02

53/02

// B 2 9 K 9:06

B 2 9 K 9:06

B 2 9 L 31:56

B 2 9 L 31:56

(15)

Fターム(参考) 4F071 AA12X AA14 AA15 AA20  
AA22X AA75 AH07 BA01  
BB01 BB13  
4F100 AK01B AK01D AK03A AK12A  
AK12J AK28A AK28J AK28K  
AK62A AL02A AL03A AL05A  
AL06A AL09A AR00C AT00C  
BA02 BA03 BA04 BA07 BA10A  
BA10B BA10D DJ01B DJ01C  
DJ05B EC03A EC03C GB33  
JA07A JB16A JB16D JK13  
JL03 JL16 YY00A  
4F205 AA03 AA46J AA47J AD05  
AD08 AD17 AG03 AG20 AH26  
GA13 GB01 GC04 GE02 GE24  
GN13 GN18 GN29 GW41  
4J002 BB03W BB05W BB05Y BB12W  
BB14W BB15W BB15Y BB17W  
BP01X FD010 FD060 FD090  
GN00